

Title	高次元マクロ構造を持つ配位高分子/酸化物複合体の合成手法の確立
Author(s)	古川, 修平
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2015), 2015: 115-115
Issue Date	2015
URL	http://hdl.handle.net/2433/197598
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

高次元マクロ構造を持つ配位高分子/酸化物複合体の合成手法の確立

Developing the Synthetic Methodology for the Hierarchical Architecture of Porous Coordination Polymers

京都大学物質－細胞統合システム拠点 北川グループ 古川修平

【背景と目的】

近年注目されている材料に多孔性配位高分子と呼ばれる物質群がある。多孔性配位高分子は金属イオンと有機配位子などからなる分子レベルの自己集合錯体であり、その構造の他の物質に類を見ないほど多様な結晶性の化合物群である。用いる有機配位を適切に選ぶことでこれら構造に様々な機能を付与することもでき、形成されるナノ空間を利用して貯蔵・分離など様々な応用研究が展開されている。一方で、実用的な側面から見てみると、それら物質の配列制御や複合化など加工という点に関しては発展途上と言わざるを得ない。そこでこれら加工を容易に行う方法として、多孔性配位高分子を合成後に加工するのではなく、用意された場(土台)を利用して多孔性配位高分子を合成するという方法を提案した。本研究ではその土台として金属酸化物など構造が明確かつ制御技術も十分に発展している物質を選んでいる。金属酸化物の構造も結晶性のものが多く同じ結晶性化合物である多孔性配位高分子の土台としても適していると考えられる。金属酸化物の構造そのものに関しては多様とは言えないが、その機能に関しては伝導性・触媒機能・光応答性など多岐にわたり、多孔性配位高分子との複合化によって加工にとどまらない多重機能化などへの展開も期待できる。

本研究では多孔性配位高分子と金属酸化物の複合化を目的とし、理論計算によってそれら複合化に適した酸化物と多孔性配位高分子の組み合わせを見出し、その組み合わせ選択のための基本原理を明らかにすることを目指した。

【検討内容】

まず複合に適した錯体を検討するため金属二核からなる錯体ユニットに注目し、モデル錯体を用いて系中に存在するイオンとの相互作用およびその安定化・不安定化を評価した。特に、銅二核錯体、ロジウム二核錯体を用い、様々なアルカリイオン、アルカリ土類イオン種との相互作用を評価した。モデル計算に関して、構造最適化と安定化エネルギーの評価はともに Gaussian09 を用いた。計算方法は密度汎関数法を用い、汎関数は B3LYP, M06, B3PW91 の比較を行った。基底関数は 6-31G(d), 6-311G(d) を用いて DZ, TZ レベルの基底関数依存性を確認した。溶媒和モデルとして PCM(Polarizable Continuum Model) による評価を行った。実際の合成実験による複合化では、水溶媒を想定しており、PCM の solvent に関しては水を選択した。

【結果と考察】

計算方法に関しては B3LYP/6-31G(d) レベルが適していたため、このレベルによる評価が妥当であると結論づけた。しかし、PCM を用いない場合、錯体ユニットの金属の種類によらず非常に大きな安定化(数百 kcal/mol)となり、複合化に向けた適度な安定化とは言えないレベルであった。複合化のためには、系中に存在するイオンの安定化は、少しの加熱などで超えられる程度のエネルギー障壁でなければならない。一方で PCM による評価を行ったところ、妥当な安定化が得られ、錯体ユニットの金属依存性も見出す事ができた。これらの結果によって、実際に合成を行うための指針を得る事ができた。